

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 747 330 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
11.12.1996 Patentblatt 1996/50

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C03C 17/36**

(21) Anmeldenummer: 96106895.4

(22) Anmeldetag: 02.05.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

(30) Priorität: 08.06.1995 DE 19520843

(71) Anmelder: Balzers und Leybold Deutschland  
Holding Aktiengesellschaft  
63450 Hanau (DE)

(72) Erfinder:  
• Zmelty, Anton  
63768 Hösbach (DE)  
• Szczyrkowski, Joachim, Dr.  
63773 Goldbach (DE)  
• Braatz, Christoph  
63512 Hainstadt (DE)

(54) **Scheibe aus durchscheinendem Werkstoff sowie Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Auf eine aus durchscheinendem Werkstoff bestehende Scheibe oder Folie mit hohem Transmissionsverhalten im sichtbaren Bereich und sehr hohem Reflexionsverhalten im Wärmestrahlungsbereich ist eine mehrlagige Low-e-Schicht aufgetragen, die fünf Einzelschichten umfaßt. Dabei besteht die unmittelbar auf dem Substrat aufgetragene erste Schicht aus einem Metalloxyd, z.B. ZnO, SnO<sub>2</sub>, und die zweite Schicht aus einem Metallsufoxyd, z.B. Zn und/oder Ta, und die dritte Schicht aus einem Metall, z.B. Ag, Cu, und die vierte Schicht aus einem Metall, z.B. Ti, Cr, Nb oder einem Metallsufoxyd, und die fünfte Schicht aus einer der ersten Schicht entsprechenden Zusammensetzung. Die einzelnen Schichten werden sukzessive mittels Absputtern, vorzugsweise mittels eines Magnetron-Kathodenzerstäubungsverfahrens aufgetragen. Ein derartiges Schichtsystem weist gegenüber herkömmlich hergestellten Low-Emissivity-Schichten eine höhere Haftfestigkeit und chemische Beständigkeit auf. Bei Einsatz von Glasbeschichtungsdurchlaufanlagen ist mittels des Verfahrens eine besonders wirtschaftliche Beschichtung großer Glasscheibenflächen möglich.

EP 0 747 330 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Scheibe aus durchscheinendem Werkstoff mit hohem Transmissionsverhalten im sichtbaren Bereich und mit sehr hohem Reflexionsverhalten im Wärmestrahlungsbereich sowie das Verfahren zu ihrer Herstellung.

Scheiben dieser Art sollen eine hohe chemische Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit, insbesondere gegenüber NaCl- und SO<sub>2</sub>-Wasserlösungen in bestimmten Konzentrationen, aufweisen.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung einer Scheibe dieser Art durch Beschichtung mit Hilfe der Kathodenzerstäubung.

Fenster mit derartigen Scheiben sollen insbesondere im Winter verhindern, daß Wärme aus einem Raum nach außen hin abgestrahlt wird. Bekannte Schichtsysteme dieser Art werden als "Low-e" (englisch: low emissivity) bezeichnet.

Ein herkömmliches Low-e besteht aus verschiedenen Kategorien von Schichten, die verschiedene Eigenschaften und auch verschiedene Aufgaben in diesem System zu erfüllen haben:

a) eine elektrisch hochleitende Schicht, oft ein Metall wie Ag, Au oder Cu, mit sehr niedrigem Strahlungsemissionskoeffizienten, stellt die eigentliche Low-e (Low-emissivity) Beschichtung,

b) da aber eine Metallschicht eine hohe Lichtreflexion (d.h. eine niedrige Lichttransmission) im sichtbaren Bereich aufweist, wird diese mit Hilfe von zusätzlichen transparenten Schichten entspiegelt. Eine weitere Aufgabe der transparenten Schichten ist einen erwünschten Farbton und eine hohe mechanische und chemische Beständigkeit des Systems zu gewährleisten,

c) um die dünne Metallschicht sowohl während des Herstellungsprozesses als auch nach der Herstellung gegen aggressive Umgebungsatmosphäre zu schützen und eine gute Haftfestigkeit der nächstliegenden Oxidschicht zu gewährleisten, wird auf diese Metallschicht (Ag, Au, Cu) oft eine sogenannte Blockerschicht (Barrierschicht, Haftvermittlerschicht) aus Metall oder Suboxid aufgebracht.

Um alle diese Aufgaben zu erfüllen, ist eine herkömmliche Low-e Beschichtung folgendermaßen aufgebaut:

**Substrat | Oxid | Ag | Blocker | Oxid**

wobei das Substrat eine transparente anorganische oder organische Glasplatte oder eine transparente organische Folie ist, Ag eine elektrisch leitende Schicht und die Oxide die Antireflexbeschichtung und der Blocker eine Schutzschicht für Ag und den Haftvermittler zur Oxidschicht bilden.

Die Lichttransmission einer herkömmlichen Low-e Beschichtung auf einem 4 mm Glas-Substrat beträgt etwa 80 bis 86 %. Die Wärmetransmission durch solche Scheibe hängt von der Emissivität  $\epsilon$  der Low-e Beschichtung ab und kann hier mit einer einfachen Formel beschrieben werden:

$$\epsilon \approx 0.0141 \cdot R_{\square} \cdot p$$

wobei

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d}$$

ist und

$R_{\square}$  der Flächenwiderstand der Silberschicht,  
 $d$  die Schichtdicke,  
 $p$  der spezifische Widerstand.

Die vorstehende Formel beschreibt die Emissivität einer dünnen Metallschicht ausreichend genau, solange der Wert kleiner als 0.2 ist. Für die bekannten Low-e Beschichtungen beträgt  $\epsilon$  etwa 0.1.

Je kleiner die Emissivität desto kleiner sind die Strahlungsverluste durch eine Beschichtung. Die Emissivität kann entweder durch Erniedrigung des spezifischen Widerstandes oder durch Erhöhung der Schichtdicke unterdrückt werden. Mit der Erhöhung der Schichtdicke steigt die Lichtabsorption, was zu einer unerwünschten Verminderung der Lichttransmission führt, wobei eine Verminderung des spezifischen Widerstandes der Ag-Schicht nicht nur zu einer Verminderung der Emissivität sondern auch zu einer Erhöhung der Lichttransmission führt.

Der spezifische Widerstand einer dünnen Schicht kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$\rho = \rho_K + \rho_F + \rho_G$$

wobei

- 5  $\rho_K$  der spezifische Widerstand in einer unendlich dicken, monokristallinen Schicht  
 $\rho_F$  ein Teil des spezifischen Widerstandes, der durch Elektronenstreuung an den Schichtflächen verursacht ist,  
 $\rho_G$  ein Teil des spezifischen Widerstandes, der durch Elektronenstreuung an den Korngrenzen der einzelnen Kristalliten verursacht ist.

10 Der spezifische Widerstand  $\rho_K$  einer sehr dicken, monokristallinen Ag-Schicht hängt von der Reinheit des Metalls ab. Schon eine kleine Menge von Fremdmaterial kann den Schichtwiderstand beträchtlich erhöhen. Dies bedeutet, daß der Sputterprozeß in so einer Gasatmosphäre geführt sein soll, daß keine Atome sich in die Silberschicht einbauen.

Der spezifische Widerstand  $\rho_F$  einer dünnen Schicht hängt von der Rauigkeit der Schichtflächen ab. Es ist wichtig, daß die untere Oxidschicht, auf der das Silber wächst, sehr glatt wird. Damit kann man diesen Teil der Elektronenstreuung weitgehend reduzieren.

15 Der spezifische Widerstand  $\rho_G$  hängt von der Kristallitgröße und der Art der Korngrenzen zwischen den einzelnen Kristalliten ab. Je kleiner die Kristalliten und je breiter und dichter die Korngrenzen, desto größer ist die Elektronenstreuung. Die Größe der Silberkristalliten kann man durch geeignete Präparierung der Substratoberfläche beeinflussen. Das unter dem Silber liegende Oxid soll das Ag-Wachstum fördern, was zu großen Kristalliten führen wird.  
 20 Weiterhin, die Oxidelemente dürfen in die Silberschicht nicht diffundieren. Die Fremdatome diffundieren in eine Schicht hauptsächlich durch Korngrenzen, was zu deren Verdichtung und damit zu einer verstärkten Elektronenstreuung führt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Leitfähigkeit der Silberschicht in einer Low-e Beschichtung zu erhöhen, um damit eine bessere Wärmeisolation eines Isolierglases zu erzielen. Diese Verbesserung soll ohne Verluste in der Lichttransmission, der mechanischen und der chemischen Beständigkeit der gesamten Beschichtung ermöglicht werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß unter der Silberschicht eine zusätzliche dünne Schicht eingebaut ist, die eine sehr glatte Oberfläche gewährleistet und deren Atome nur sehr wenig oder gar nicht in das Silber diffundieren. Das Material der zusätzlichen Schicht ist dazu so ausgewählt, daß das Silberwachstum begünstigt wird.  
 30 Auf diese Weise wird die Leitfähigkeit der Ag-Schicht bis zu 30 % erhöht. Als geeignete Schichtmaterialien finden unterstöchiometrische Oxide der Metalle Zn, Ta und deren Mischungen Verwendung.

Ein Schichtsystem nach der Erfindung ist wie folgt aufgebaut:

35 **Substrat | Oxid | TaO<sub>x</sub> | Ag | Blocker | Oxid** (1)

**Substrat | Oxid | TaO<sub>x</sub> | Ag | Blocker | Oxid** (2)

**Substrat | Oxid | ZnTaO<sub>x</sub> | Ag | Blocker | Oxid** (3)

40 **Substrat | Oxid | ZnO<sub>x</sub> | Ag | Blocker | Oxid | ZnO<sub>x</sub> | Ag | Blocker | Oxid** (4)

Die einzelnen Dicken in den Beispielen 1 bis 3 betragen: erste Oxidschicht ca. 40 nm, die zweite Schicht etwa 4 nm, die Ag-Schicht ca. 6 nm, die Blockerschicht ca. 1.5 nm, und die letzte Oxidschicht ca. 38 nm.

Das System (4) beinhaltet zwei Ag-Schichten. Mit der zweiten Ag-Schicht wird die elektrische Leitfähigkeit des Schichtpakets etwa zweimal erhöht.

45 Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß eine solche dünne unterstöchiometrische ZnO<sub>x</sub>-, TaO<sub>x</sub>- oder ZnTaO<sub>x</sub>-Schicht die Ag-Leitfähigkeit wesentlich erhöhen kann und zusätzlich einen sehr guten Haftvermittler zwischen Ag und der Oxidschicht darstellt. Die mechanische und die chemische Beständigkeit des Systems ist dabei durch den Blocker auf der Silberschicht gewährleistet.

50 Scheiben nach der Erfindung lassen sich in besonders vorteilhafter Weise dadurch herstellen, daß die Schichten im Vakuum mit Hilfe der Magnetron-Kathodenzerstäubung aufgebracht werden. Das Verfahren ermöglicht bei Einsatz von Durchlaufanlagen besonders wirtschaftlich die Beschichtung großer Glasscheiben. Die metallischen Schichten werden durch Zerstäubung in einer sauerstofffreien Atmosphäre aufgebracht. Die Herstellung der Oxidschichten und der erfindungsgemäß unterstöchiometrischen Zn-, Ta- oder deren Legierungsoxiden läßt sich mit Vorteil durch reaktive  
 55 Magnetron-Kathodenzerstäubung von metallischen oder Legierungstargets in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre durchführen.

Einzelheiten und Merkmale ergeben sich aus den Patentansprüchen.

Scheiben nach der Erfindung lassen sich nach den nachstehend beschriebenen Ausführungsbeispielen herstellen. Die funktionalen Abhängigkeiten zwischen den die Ausführungsbeispiele charakterisierenden Kenngrößen Flä-

chenwiderstand und Summe der Transmission und Reflexion als Funktion der auf den Scheiben aufgetragenen Schichtdicken ist in den Zeichnungen 1 - 3 wiedergegeben. Es zeigen:

Figur 1 den gemessenen Flächenwiderstand in Abhängigkeit der Ag-Schichtdicke mit und ohne Zinkoxidschicht,

Figur 2 den Flächenwiderstand als Funktion der Zinkoxidschichtdicke, und

Figur 3 die Summe aus Transmission und Reflexion einer Low-e Beschichtung als Funktion der Ag-Schichtdicke, jeweils mit und ohne Zinkoxidschicht.

In einer Sputteranlage gemäß dem Beispiel I (Tabelle I) wurden auf eine Floatglasscheibe von 2 mm Dicke im Format 50 x 50 mm nacheinander folgende Schichten aufgebracht:

- Eine  $\text{BiAlO}_x$ -Schicht durch reaktive Zerstäubung eines BiAl-Targes mit 4 at.% Al in Argon-Sauerstoffatmosphäre bei einem Druck von  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar in einer Dicke ca. 22 nm,
- eine Ag-Schicht der Dicke 12 nm durch Zerstäubung eines Ag-Targets in Argon-Atmosphäre bei einem Druck von  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar,
- eine unterstöchiometrische  $\text{TiO}_x$ -Schicht der Dicke 2 nm durch Zerstäubung eines Ti-Targets in Argon-Sauerstoffatmosphäre bei einem Druck von  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar,
- eine  $\text{SnMgO}_2$ -Schicht durch reaktive Zerstäubung eines SnMg-Targes mit 10 at.% Mg in Argon-Sauerstoffatmosphäre bei einem Druck von  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar in einer Dicke von ca. 38 nm.

Bei den Beispielen nach 2 bis 6 (Tabelle I) wurde nur jeweils die Dicke der zweiten Schicht -  $\text{ZnO}_x$  - geändert.

Die genauen Werte der einzelnen Schichtdicken und die gemessene Lichttransmission, Reflexion und der Flächenwiderstand der hergestellten Schichtsysteme sind in der Tabelle 1 zu finden. Auf dem Bild 1 ist der gemessene Flächenwiderstand der hergestellten Schichtsysteme als Funktion der Dicke der  $\text{ZnO}_x$  dargestellt. Man sieht, daß mit steigender  $\text{ZnO}_x$ -Dicke bis zu ca. 4 nm der Widerstand der Ag-Schicht fällt und dann konstant bleibt. Die gemessene prozentuelle Erhöhung der Ag-Leitfähigkeit ist größer als 30 %.

In der Tabelle II sind drei Paare von Low-e Beschichtungen gezeigt. Proben die zu einem Paar gehören unterscheiden sich nur dadurch, daß eine eine  $\text{ZnO}_x$ -Schicht beinhaltet und die andere ohne eine solche Schicht ist. Man sieht, daß die dünne  $\text{ZnO}_x$ -Schicht nicht nur die elektrische Leitfähigkeit erhöht, sondern auch die optischen Eigenschaften verbessert. Es ist besonders deutlich bei der Summe  $T_y + R_y$ . Dieser Wert ist immer für diese Probe höher, die die  $\text{ZnO}_x$ -Schicht beinhaltet. Der Unterschied steigt mit wachsender Leitfähigkeit der Ag-Schicht. Die Transmissions- und Reflexionswerte lassen sich nicht eindeutig untereinander vergleichen, weil die einzelnen Schichtsysteme nicht auf die optischen Eigenschaften optimiert wurden. In diesem Falle ist für die Auswertung nur die Summe  $T_y + R_y$  relevant.

Tabelle I

Nr	BiAl-Oxid (nm)	$\text{ZnO}_x$ (nm)	Ag (nm)	$\text{TiO}_x$ (nm)	SnMg-Oxid (nm)	R ( $\Omega$ )	$T_y$ (%)	$R_y$ (%)	$T_y + R_y$ (%)
1	22	-	12	2	38	6,0	82,2	7,1	89,3
2	22	1	12	2	38	5,0	82,8	6,3	89,1
3	22	2	12	2	38	4,5	83,8	6,2	90,0
4	22	3	12	2	38	4,0	83,8	6,2	90,0
5	22	4	12	2	38	3,9	84,8	6,5	91,3
6	22	5	12	2	38	3,9	85,3	5,6	91,0
7	22	6	12	2	38	3,8	85,0	5,6	91,0

Tabelle II

Nr	BiAl-Oxid (nm)	ZnO <sub>x</sub> (nm)	Ag (nm)	TiO <sub>x</sub> (nm)	SnMg-Oxid (nm)	R (Ω)	Ty (%)	Ry (%)	Ty+Ry (%)
1	22	-	12	2	38	6,0	82,2	7,1	89,3
7	22	6	12	2	38	3,8	85,0	5,6	91,0
8	22	-	13	2	38	5,4	82,7	5,4	88,1
9	22	6	13	2	38	3,5	83,5	6,1	89,7
10	22	-	14	2	38	4,5	82,3	4,3	86,6
11	22	6	14	2	38	3,2	83,0	6,5	89,5

In der Tabelle III ist Low-e System gezeigt, wo für die beiden Entspiegelungsschichten das SnMg-Oxid benutzt wurde. Auch in diesem Falle hat die Schicht mit ZnO<sub>x</sub> deutlich höhere Leitfähigkeit und höhere Summe Ty + Ry.

Tabelle III

Nr	BiAl-Oxid (nm)	ZnO <sub>x</sub> (nm)	Ag (nm)	TiO <sub>x</sub> (nm)	SnMg-Oxid (nm)	R (Ω)	Ty (%)	Ry (%)	Ty+Ry (%)
12	40	-	90	2	42	8,0	83,6	3,7	87,3
14	40	6	90	2	42	6,4	84,5	4,5	89,0

### Patentansprüche

1. Scheibe aus durchscheinendem Werkstoff mit einem Substrat und einem auf einer Seite des Substrates ausgebildeten Schichtsystem, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf dem Substrat

a) eine **erste Schicht** aus der Oxidgruppe ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder deren Mischungen oder aus einem der Nitride AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oder deren Mischungen oder aus Aluminium-, Titan-, Zirkon- oder Siliziumoxinitrid oder deren Mischungen mit einer Dicke von 20 nm bis 70 nm abgeschieden ist,

b) eine **zweite Schicht**, die als Metallsuboxid (unterstöchiometrisches Oxid) aus einem der Metalle Zn und/oder Ta oder deren Mischungen mit einer Dicke von 1 nm bis 40 nm abgeschieden ist,

c) eine **dritte Schicht** aus einem der Metalle Ag, Cu oder deren Mischungen mit einer Dicke von 5 bis 30 nm, aufgebracht ist,

d) eine **vierte Schicht**, die als Metallschicht oder Metallsuboxid (unterstöchiometrisches Oxid) aus einem der Metalle Ti, Cr, Nb oder deren Mischung oder einer Legierung mit mindestens 15 at. % von einem der Metalle mit der Dicke von 0,5 bis 5 nm, vorzugsweise 2 nm, aufgebracht ist,

e) eine **fünfte Schicht**, aus einem Material wie in der ersten Schicht, abgeschieden ist.

2. Scheibe nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erste Schicht oder die erste und die fünfte Schicht oder die fünfte Schicht aus SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> oder Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. deren Mischoxide mit Gehalt an Mg-, oder Al-, oder P-, oder Ti-, oder Y-, oder Zr-, oder Ta-Oxid von 0 to 20 at.% oder einer der Oxide der Elemente mit der Ordnungszahl 57 bis 71 der Periodentabellen aus einem Bereich von 0 bis 5 at. % hergestellt werden

3. Scheibe nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zweite Schicht eine Dicke von etwa 5 nm aufweist

4. Scheibe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der dritten und der vierten Schicht eine zusätzliche Schicht aus den Materialien wie die Schicht zwei im Anspruch 1, aufgebracht ist
5. Scheibe nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Schichtpakete nebeneinander auf der einen Scheibenfläche ausgebildet sind.
6. Scheibe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat eine transparente anorganische Glasplatte benutzt wird.
7. Scheibe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat eine transparente organische Glasplatte benutzt wird.
8. Scheibe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat eine transparente organische Folie benutzt wird
9. Scheibe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht oder die fünfte Schicht oder die erste und die fünfte Schicht als Doppelschicht aus zwei unterschiedlichen Materialien wie die erste Schicht in Anspruch 1, mit einer Gesamtdicke von 20 nm bis 70 nm, abgeschieden ist.
10. Scheibe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der ersten und zweiten Schicht eine zusätzliche Schicht aus den Materialien wie die Schicht 4 in Anspruch 1, aufgebracht ist.
11. Verfahren zum Herstellen von Scheiben mit hohem Transmissionsverhalten im sichtbaren Spektralbereich und mit hohem Reflexionsverhalten für Wärmestrahlung durch Beschichtung von transparenten Substraten durch Kathodenzerstäubung, dadurch gekennzeichnet, daß
  - a) die erste Schicht aus einem Material der Oxidgruppe ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder deren Mischungen oder aus einem der Nitride AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oder deren Mischungen oder aus Aluminium-, Titan-, Zirkon- oder Siliziumoxinitrid oder deren Mischungen mit einer Dicke von 20 nm bis 70 nm, aufgebracht ist,
  - b) die zweite Schicht, die als Metallschicht (unterstöchiometrisches Oxid) aus einem der Metalle Zn und/oder Ta oder deren Mischungen mit einer Dicke von 1 nm bis 40 nm abgeschieden ist,
  - c) die dritte Schicht aus einem der Metalle Ag, Cu oder deren Mischungen mit einer Dicke von 5 bis 30 nm hergestellt ist,
  - d) die vierte Schicht, die als Metallschicht oder Metallschicht (unterstöchiometrisches Oxid) aus einem der Metalle Ti, Cr, Nb oder deren Mischung oder einer Legierung mit mindestens 15 at. % von einem der Metalle mit der Dicke von 0,5 bis 5 nm, vorzugsweise 2 nm, hergestellt ist,
  - e) die fünfte Schicht aus einem Material wie in der ersten Schicht aufgebracht ist.
12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidschichten in reaktiver Atmosphäre aus Neutralgas, vorzugsweise Argon (Ar), und Sauerstoff (O<sub>2</sub>) aufgebracht sind, daß die Nitridschichten in reaktiver Atmosphäre aus Neutralgas, vorzugsweise Argon (Ar), und Stickstoff (N<sub>2</sub>) aufgebracht sind, daß die Oxinitridschichten in reaktiver Atmosphäre aus Neutralgas mit Argon (Ar), Sauerstoff (O<sub>2</sub>) und Stickstoff (N<sub>2</sub>) aufgebracht sind, daß die Metallschichten in einer neutralen Atmosphäre, vorzugsweise Argon, aufgebracht sind.
13. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidschichten aus SnO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. deren Mischungen mit Gehalt an Mg-, oder Al-, oder P-, oder Ti-, oder Y-, oder Zr-, oder Ta-Oxid von 0 bis 20 at.% oder einer der Oxide der Elemente mit der Ordnungszahl 57 bis 71 der Periodentabellen aus einem Bereich von 0 bis 5 at. % hergestellt werden.
14. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die ZnO- Schicht mit Gehalt an Al- Oxid von 0 bis 10 at.% hergestellt wird
15. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten durch Kathodenzerstäubung aufgebracht sind.

## EP 0 747 330 A1

16. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten vom Metalltarget gesputtert werden
17. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidschichten aus der Gruppe ZnO, SnO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
TiO<sub>2</sub> und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder deren Mischoxide aus einem Target aus Metall oder Metallegierung der Basiselementen mit  
5 Beimischung von Elementen wie in Anspruch 11 gesputtert werden.
18. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht oder die fünfte Schicht oder die erste  
und die fünfte Schicht als Doppelschicht aus zwei unterschiedlichen Materialien wie die erste Schicht in Anspruch  
1, mit einer Gesamtdicke von 20 nm bis 70 nm, abgeschieden ist.
- 10 19. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der ersten und der zweiten Schicht eine  
zusätzliche Schicht aus den Materialien wie die Schicht 4 in Anspruch 1, aufgebracht ist.

15

20

25

30

35

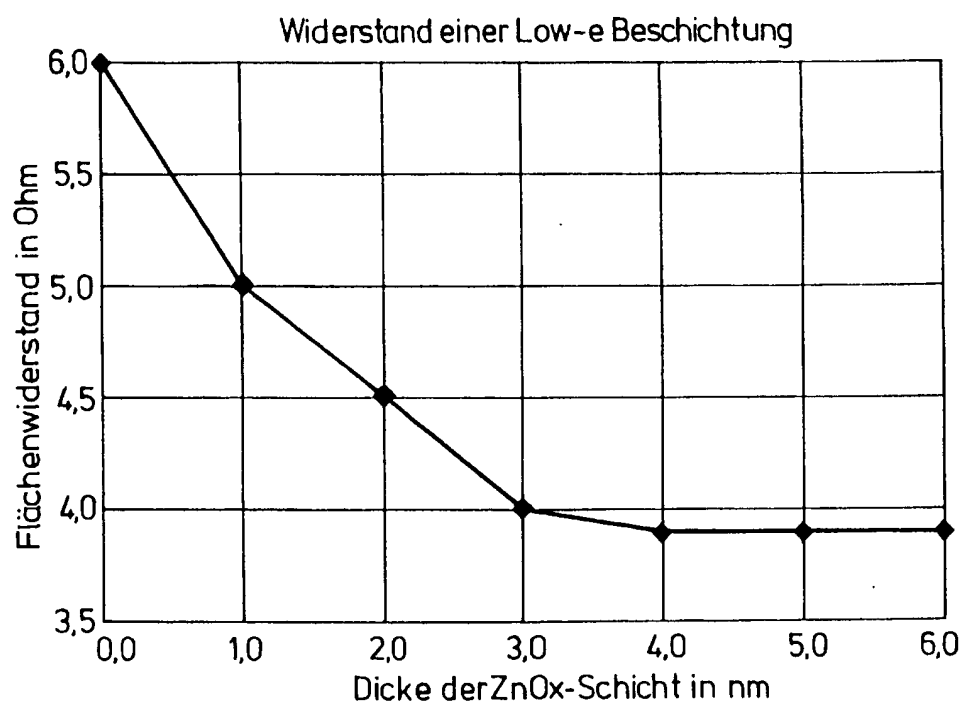
40

45

50

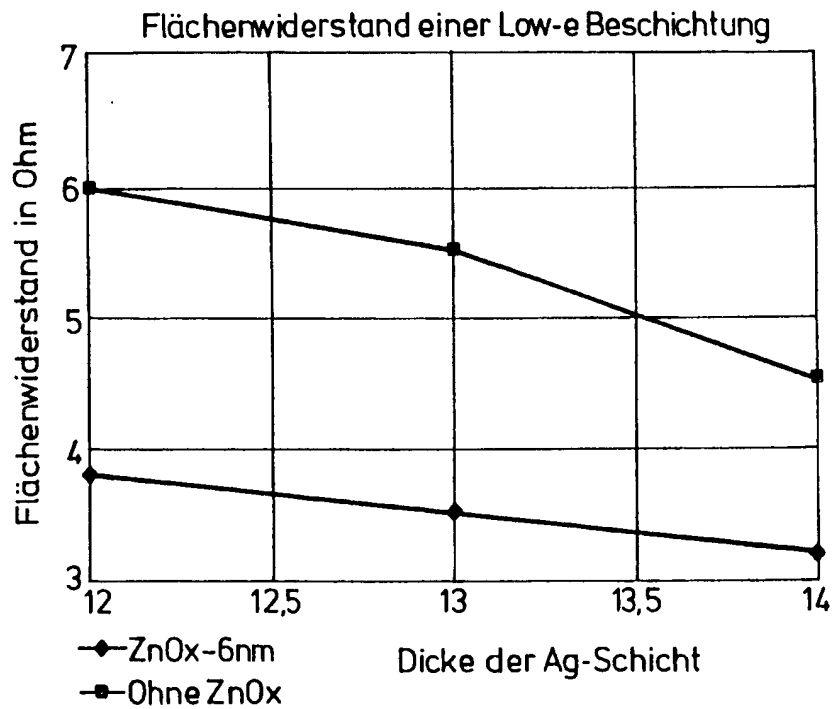
55

FIG.1

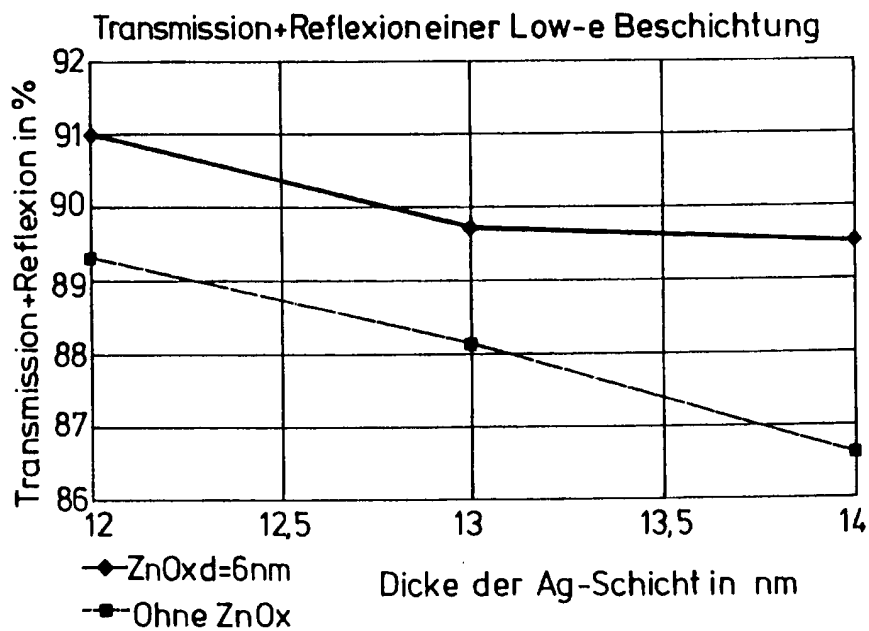




# FIG.2



# FIG.3





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 96 10 6895

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	FR-A-2 641 271 (GLAVERBEL) 6.Juli 1990 * Seite 4, Zeile 3 - Seite 5, Zeile 23 *	1-19	C03C17/36
A	GB-A-2 186 001 (PILKINGTON BROTHERS PLC) 5.August 1987 * Seite 1, Zeile 48 - Seite 3, Zeile 31 *	1-19	
A	DE-A-35 43 178 (LEYBOLD HERAEUS GMBH & CO KG) 11.Juni 1987 * Seite 2, Zeile 56 - Seite 4, Zeile 26 *	1-19	
A	DE-A-42 11 363 (LEYBOLD AG) 7.Oktober 1993 * Seite 2, Zeile 3 - Seite 3, Zeile 3 *	1-19	
A	EP-A-0 543 077 (LEYBOLD AG) 26.Mai 1993 * Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 27 *	1-19	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13.September 1996	Prüfer Van Bommel, L
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.92 (PWA/C3)